

Научная статья
УДК 544.723.212
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.024

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ НИКЕЛЯ

**Даниил Сергеевич Ершов¹, Ольга Юрьевна Синельщикова²,
Надежда Владимировна Беспрозванных³**

^{1–3}*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН), Санкт-Петербург, Россия*

¹*ershov.d.s@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0359-3978>*

²*sinelshikova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0207-8429>*

³*besprozvannykh.nv@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-9459-8960>*

Аннотация

Методом соосаждения с последующей гидротермальной обработкой были получены наночастицы полититанатов калия с замещением атомов титана никелем в количестве от 2,5 до 10 %. Согласно сканирующей электронной микроскопии, при синтезе формируются квазидномерные наночастицы. В работе приведены результаты исследования сорбционных свойств наночастиц полититанатов калия, допированных никелем, на примере реакции с модельным красителем метиленовым голубым.

Ключевые слова:

титанаты калия, наночастицы, допирование никелем, сорбция

Благодарности:

работа выполнена при поддержке федерального бюджета в рамках государственного задания ИХС РАН по теме № 1023032900322-9-1.4.3.

Финансирование:

государственное задание ИХС РАН по теме № 1023032900322-9-1.4.3.

Для цитирования:

Ершов Д. С., Синельщикова О. Ю., Беспрозванных Н. В. Сорбционные свойства наночастиц полититанатов калия, допированных ионами никеля // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 154–159. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.024.

Original article

SORPTION PROPERTIES OF POTASSIUM POLYTITANATE NANOPARTICLES DOPED WITH NICKEL IONS

Daniil S. Ershov¹, Olga Yu. Sinel'shchikova², Nadezhda V. Besprozvannykh³

^{1–3}*I. V. Grebenshchikov Institute of Chemistry of Silicates of the RAS (ICS RAS), Saint Petersburg, Russia*

¹*ershov.d.s@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0359-3978>*

²*sinelshikova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0207-8429>*

³*besprozvannykh.nv@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-9459-8960>*

Abstract

Using the method of coprecipitation followed by hydrothermal treatment, nanoparticles of potassium polytitanates with titanium atoms shielded with nickel in amounts from 2,5 % to 10% were obtained. According to scanning electron microscopy, quasi-one-dimensional nanoparticles are formed during synthesis. The paper presents the results of a study of the sorption properties of potassium polytitanate nanoparticles doped with nickel, using the example of a reaction with the model dye methylene blue.

Keywords:

potassium titanates; nanoparticles; nickel doping; sorption

Acknowledgments:

the work was carried out with the support of the federal budget within the framework of the state assignment of the ICS RAS on the topic No. 1023032900322-9-1.4.3.

Funding:

State assignment of the ICS RAS on the topic No. 1023032900322-9-1.4.3.

For citation:

Ershov D. S., Sinel'shchikova O. Yu., Besprozvannykh N. V. Sorption properties of potassium polytitanate nanoparticles doped with nickel ions // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 154–159. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.024.

Введение

Материалы на основе титанатов калия активно исследуются в последние несколько десятков лет. Это связано с их относительной экономичностью получения и очень широким спектром возможностей применения, опирающихся на различные физико-химические характеристики. Это фрикционные, диэлектрические, ион-проводящие материалы, катализаторы, фотокатализаторы и сорбенты [1–11]. При этом для данного класса соединений на функциональные физико-химические свойства очень значительно влияют замещения основных компонентов, а также микроструктура конечного продукта, в свою очередь определяемая методом синтеза. В литературе приведены примеры успешного синтеза титанатов калия методом твердофазных реакций [4] с использованием кристаллизации в расплаве [10] методом сжигания [12] и с использованием гидротермального синтеза [3, 8, 11, 12]. В гидротермальных условиях получают наноматериалы, характеризующиеся наибольшей сорбционной ёмкостью за счёт наибольших значений удельной площади поверхности, при этом сохраняется влияние на свойства состава наночастиц. В представленной работе мы использовали гидротермальный метод синтеза одномерных наночастиц титаната калия и краситель метиленовый синий (МГ) как один из наиболее популярных катионных загрязнителей, имитирующих сточные воды.

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния содержания никеля на сорбционные характеристики полученных наночастиц на основе полтитаната калия $K_2Ti_6O_{13}$.

Результаты исследований

С помощью синтеза методом совместного осаждения с последующей гидротермальной обработкой были получены наночастицы титанатов калия с замещением 0, 2,5, 4, 6, 8 и 10 ат. % титана никелем.

В качестве исходных реактивов использовали особо чистые $TiCl_4$, NH_4OH , чистый для анализа $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и химически чистый КОН. Используя охлаждение льдом, смешивали тетрахлорид титана ($TiCl_4$) с дистиллированной водой в объёмном соотношении 1:5. Далее около 12 ч смесь держали в холодильнике, ожидая просветления раствора, после чего определяли концентрацию оксида титана в нём весовым методом. Необходимое по стехиометрии количество титансодержащего раствора смешивали с заранее приготовленным раствором хлорида никеля. Затем проводили соосаждение сильно разбавленным раствором аммиака (при $pH \sim 9$). Полученный осадок промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора (реакция с $AgNO_3$), затем высушивали при температуре 80 °С. Высушенный порошок перемешивали с 10 М раствором КОН на магнитной мешалке 1 ч. Далее раствор помещали в автоклав с тефлоновым покрытием (заполнение составляло 80 % от максимального объёма) и затем нагревали до 180 °С в течение 24 ч. Полученные образцы отмывали дистиллированной водой от остатков непрореагировавшего КОН до отрицательной реакции с фенолфталеином. Далее композиции будут обозначаться как 0, 2,5, 4, 6, 8 и 10 — в соответствии с рассчитанным процентным содержанием замещённого титана.

На рис. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа (РФА) полученных образцов. Съёмку вели на дифрактометре ДРОН-3 с $Cu\ K\alpha$ -излучением. Установлено, что дифракционные пики полученных структур хорошо соответствуют основным пикам гексатитаната калия, которые были описаны ранее [13, 14].

Исследования микроструктуры полученных порошков проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Tescan MIRA 3. Согласно СЭМ, после гидротермальной обработки формируются наночастицы с внешним диаметром приблизительно 9–11 нм и средней длиной более 1 мкм, свёрнутые в объёмные пористые «клубки» (рис. 2).

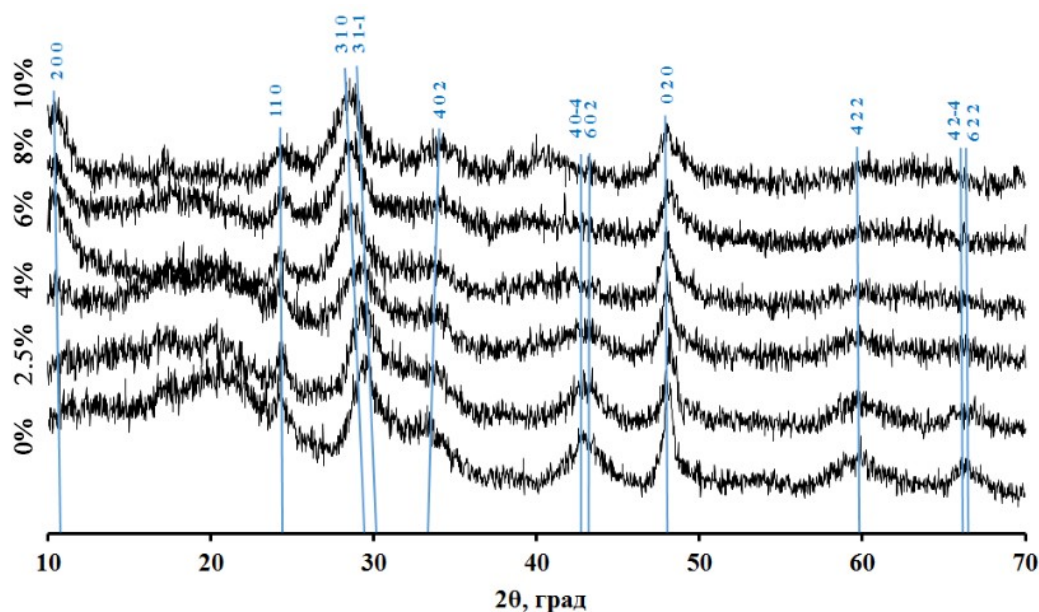


Рис. 1. Дифрактограммы полученных образцов с различным замещением титана на никель (замещение, %).
Индексы hkl основных рефлексов обозначены согласно COD № 96-900-8091 для $K_2Ti_6O_{13}$

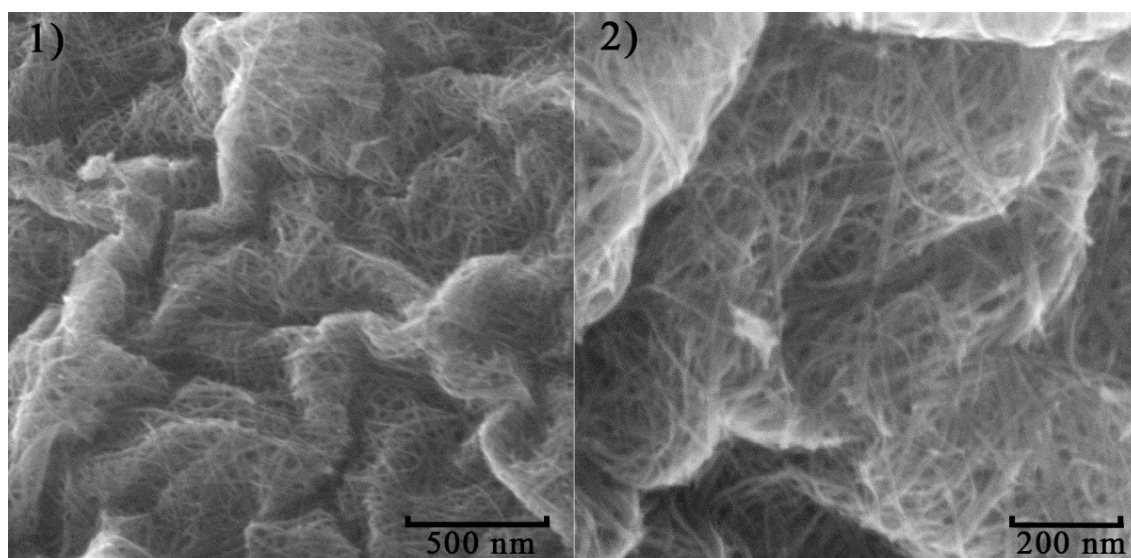


Рис. 2. Микрофотографии образца с замещением 2,5 % титана на никель при различном увеличении

Для определения сорбционных характеристик полученных образцов с различным содержанием никеля было исследовано поглощение модельного красителя — метиленового голубого. Масса погружаемого сорбента — 20 мг на 20 мл раствора, концентрация красителя — 16 мг/л. Остаточную концентрацию красителя в водном растворе определяли с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ. Эксперимент проводился в динамических условиях с постоянным перемешиванием (рис. 3).

Из кинетических кривых видно, что процесс сорбции стремительно протекает в первые 10 мин, затем происходит его замедление и выход к равновесным значениям. При этом из раствора было удалено от 98,7 до 99,1 % красителя. Для дальнейшего исследования сорбционной ёмкости полученных материалов необходимо построение изотерм адсорбции методом переменных концентраций, что планируется сделать в следующих работах.

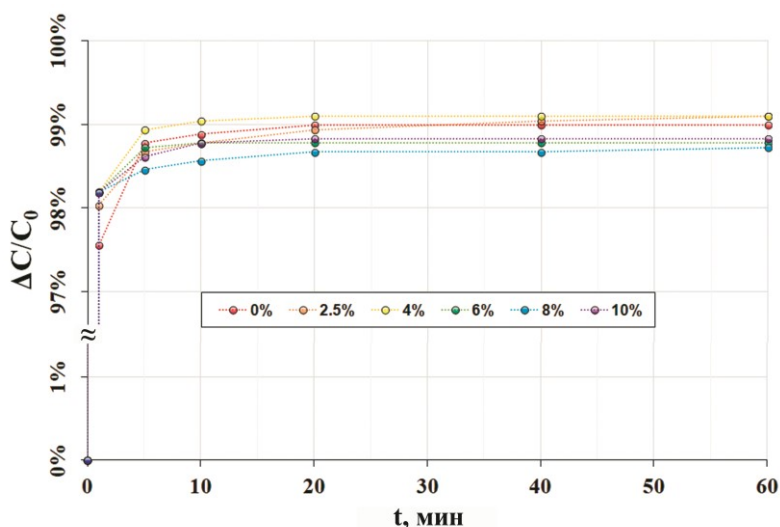


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции метиленового голубого образцами с замещением 0, 2,5, 4, 6, 8 и 10 % титана на никель

Выводы

Показано, что образующиеся нанотрубки с развитой поверхностью проявляют сорбционные свойства по отношению к органическому красителю метиленовому голубому (наибольшее количество красителя удалил образец с замещением 4 % титана никелем — 99,1 %).

Процесс адсорбции протекает в первые 10 мин взаимодействия, затем наблюдается диффузия красителя и частиц сорбента. При этом замещение небольшого количества титана (2,5–4 %) на никель положительно влияет на сорбционные свойства и приводит к увеличению количества поглощаемого красителя.

Список источников

1. Synergistic effects of aramid pulp and potassium titanate whiskers in the automotive friction material / S. J. Kim [et al.] // *Wear*. 2001. Vol. 251. P. 1484–1491.
2. Snapshot on Negative Electrode Materials for Potassium-Ion Batteries / V. Gabaudan [et al.] // *Front. Energy Res.* 2019. Vol. 7. P. 46.
3. Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activities of $K_2Ti_6O_{13}$ Nanowires Induced by Copper Doping / W. Zhang [et al.] // *Crystals*. 2020. Vol. 10. P. 400.
4. Study of Co-Doped $K_2Ti_6O_{13}$ Lead-Free Ceramic for Positive Temperature Coefficient Thermistor Applications / M. Shariq [et al.] // *Crystals*. 2022. Vol. 12. P. 1569.
5. Nanowhiskers of $K_2Ti_6O_{13}$ as a promoter of photocatalysis in anatase mesocrystals / A. A. Sadovnikov [et al.] // *Catal. Today*. 2021. Vol. 378. P. 133–139.
6. Data on electrical properties of nickel modified potassium polytitanates compacted powders / V. G. Goffman [et al.] // *Data in Brief*. 2015. Vol. 4. P. 193–198.
7. Ibarra-Rodriguez L. I., Garay-Rodríguez L. F., Torres-Martínez L. M. Photocatalytic reduction of CO_2 over $K_2Ti_6O_{13}$ films // *Mater. Chem. Phys.* 2021. Vol. 270. P. 124836.
8. Somashekharappa K. K., Lokesh S. V. Hydrothermal Synthesis of $K_2Ti_6O_{13}$ Nanotubes/Nanoparticles: A Photodegradation Study on Methylene Blue and Rhodamine B Dyes // *ACS Omega*. 2021. Vol. 6. P. 7248–7256.
9. Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of potassium hexatitanate ($K_2Ti_6O_{13}$) fibers / M. A. Escobedo Bretado [et al.] // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2019. Vol. 44. P. 12470–12476.

10. Catalytic Decomposition of H_2O_2 in the Aqueous Dispersions of the Potassium Polytitanates Produced in Different Conditions of Molten Salt Synthesis / A. Gorokhovskiy [et al.] // *Molecules*. 2023. Vol. 28. P. 4945.
11. Effect of magnesium additive on acid-base properties and photocatalytic activity of nanostructured potassium titanate / N. A. Morozov [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* 2024. Vol. 644. P. 158765.
12. Влияние методов синтеза на фотокаталитические и сорбционные свойства полититанатов калия, допированных ионами двух- и трехвалентных металлов / Н. А. Морозов [и др.] // *ЖНХ*. 2020. Т. 65. С. 1019–1026.
13. Potassium titanate nanowires: Structure, growth, and optical properties / G. H. Du [et al.] // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67. 035323.
14. Microwave-assisted synthesis of potassium titanate nanowires / J. Zhang [et al.] // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60. P. 3015–3017.

References

1. Kim S. J., Cho M. H., Lim D.-S., Jang H. Synergistic effects of aramid pulp and potassium titanate whiskers in the automotive friction material. *Wear*, 2001, Vol. 251, pp. 1484–1491.
2. Gabaudan V., Monconduit L., Stievano L., Berthelot R. Snapshot on Negative Electrode Materials for Potassium-Ion Batteries. *Frontiers in Energy Research*, 2019, Vol. 7, pp. 46.
3. Zhang W., Wang X., Ma Y., Wang H., Qi Y., Cui C. Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Activities of $K_2Ti_6O_{13}$ Nanowires Induced by Copper Doping. *Crystals*, 2020, Vol. 10, pp. 400.
4. Shariq M., Asim Siddiqui M., Qamar M. A., Altowairqi Y., Ali S. K., Madkhali O., Fadhal M. M., Alharbi T., Khan M.S., Saheb Syed I. et al. Study of Co-Doped $K_2Ti_6O_{13}$ Lead-Free Ceramic for Positive Temperature Coefficient Thermistor Applications. *Crystals*, 2022, Vol. 12, pp. 1569.
5. Sadovnikov A. A., Garshev A. V., Eliseev A. A., Beltiukov A. N., Naranov E. R., Li W., Sutherland A., Boytsova O. V. Nanowhiskers of $K_2Ti_6O_{13}$ as a promoter of photocatalysis in anatase mesocrystals. *Catalysis Today*, 2021, Vol. 378, pp. 133–139.
6. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Tretychenko E. V., Sevrugin A. V. Data on electrical properties of nickel modified potassium polytitanates compacted powders. *Data in Brief*, 2015, Vol. 4, pp. 193–198.
7. Ibarra-Rodriguez L. I., Garay-Rodríguez L. F., Torres-Martínez L. M. Photocatalytic reduction of CO_2 over $K_2Ti_6O_{13}$ films. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, Vol. 270, pp. 124836.
8. Somashekharappa K. K., Lokesh S. V. Hydrothermal Synthesis of $K_2Ti_6O_{13}$ Nanotubes/Nanoparticles: A Photodegradation Study on Methylene Blue and Rhodamine B Dyes. *ACS Omega*, 2021, Vol. 6, pp. 7248–7256.
9. Escobedo Bretado M. A., González Lozano M. A., Collins Martínez V., López Ortiz A., Meléndez Zaragoza M., Lara R. H., Moreno Medina C. U. Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of potassium hexatitanate ($K_2Ti_6O_{13}$) fibers. *The International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, Vol. 44, pp. 12470–12476.
10. Gorokhovskiy A., Morozova N., Yurkov G., Grapenko O., Kozinkin A., Kozakov, A., Nikolskiy A., Tretyachenko E., Semenov A., Solodilov V. Catalytic Decomposition of H_2O_2 in the Aqueous Dispersions of the Potassium Polytitanates Produced in Different Conditions of Molten Salt Synthesis. *Molecules*, 2023, Vol. 28, pp. 4945.
11. Morozov N. A., Ershov D. S., Sinel'shchikova O. Yu., Besprozvannykh N. V., Mjakin S. V., Brazovskaya E. Yu., Galankina O. L., Koroleva A. V. Effect of magnesium additive on acid-base properties and photocatalytic activity of nanostructured potassium titanate. *Applied Surface Science*, 2024, Vol. 644, pp. 158765.
12. Morozov N. A., Sinel'shchikova O. Yu., Besprozvannykh N. V., Maslennikova T. P. Effect of the method of synthesis on the photocatalytic and sorption properties for potassium polytitanates doped with di- and trivalent metal ions. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2020, Vol. 65, pp. 1127–1134.
13. Du G. H., Chen Q., Han P. D., Yu Y., Peng L. M. Potassium titanate nanowires: Structure, growth, and optical properties. *Physical Review B*, 2003, Vol. 67, pp. 035323.
14. Zhang J., Wang Y.A., Yang J., Chen J., Zhang Z. Microwave-assisted synthesis of potassium titanate nanowires. *Materials Letters*, 2006, Vol. 60, pp. 3015–3017.

Информация об авторах

Д. С. Ершов — кандидат химических наук, научный сотрудник;

О. Ю. Синельщикова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Н. В. Беспрозванных — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

D. S. Ershov — PhD (Chemistry), Researcher;

O. Yu. Sinel'shchikova — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

N. V. Besprozvannykh — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.

The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.